

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86970

(P2000-86970A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 D 133/14		C 0 9 D 133/14	4 J 0 0 5
C 0 8 F 220/26		C 0 8 F 220/26	4 J 0 3 8
C 0 8 G 65/18		C 0 8 G 65/18	4 J 1 0 0
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	C
163/00		163/00	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願平10-261064

(22) 出願日 平成10年9月16日 (1998.9.16)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 松原 紀子

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 瀬古 健治

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 湯川 嘉之

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン重合性を有する着色組成物

(57) 【要約】

【課題】 着色顔料の分散性が良好で、流動性、発色性、硬化性に優れ、基材に塗布したときに塗膜欠陥を生じないカチオン重合性着色組成物を得る。

【解決手段】 (A) (a) 炭素原子数6~31の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー、(b) 重合性不飽和基とエポキシ基及びオキセタン環から選ばれるカチオン重合可能な部位とを含有するカチオン重合性を有する重合性不飽和モノマー及び必要に応じて、(c) その他の重合性不飽和モノマーの共重合体であるカチオン重合性アクリル樹脂を含有するカチオン重合性バインダ成分、(B) 光照射又は加熱により重合を開始させるカチオン重合開始剤並びに(C) 着色顔料を含有することを特徴とするカチオン重合性着色組成物。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) 炭素原子数6～31の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー、

(b) 重合性不飽和基とエポキシ基及びオキセタン環から選ばれるカチオン重合可能な部位とを含有するカチオン重合性を有する重合性不飽和モノマー及び必要に応じて、

(c) その他の重合性不飽和モノマーの共重合体であるカチオン重合性アクリル樹脂(A-1)を含有するカチオン重合性バインダ成分、

(B) 光照射又は加熱により重合を開始させるカチオン重合開始剤及び

(C) 着色顔料を含有することを特徴とするカチオン重合性着色組成物。

【請求項2】 カチオン重合性バインダ成分(A)が、カチオン重合性アクリル樹脂(A-1)10～90重量%と、その他のカチオン重合性バインダ成分(A-2)10～90重量%とからなるものである請求項1記載の着色組成物。

【請求項3】 その他のカチオン重合性バインダ成分(A-2)が、エポキシ基含有化合物及びオキセタン化合物から選ばれる少なくとも1種のバインダ成分である請求項2記載の着色組成物。

【請求項4】 カチオン重合性バインダ成分(A)100重量部に基いて、カチオン重合開始剤(B)0.1～20重量部を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の着色組成物。

【請求項5】 着色顔料(C)が、中性着色顔料又は酸性着色顔料であって、カチオン重合性バインダ成分

(A)100重量部に基いて、該着色顔料(C)を1～500重量含有してなることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の着色組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色顔料の分散性が良好で、流動性、発色性、硬化性に優れたカチオン重合性着色組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】従来、カチオン重合性着色組成物としては、エポキシ化合物をバインダ成分とするものが知られているが、一般にエポキシ化合物は高極性であり、着色顔料の濡れ性、特に有機着色顔料の濡れ性が著しく劣り、着色顔料の分散性が悪く、得られた着色組成物の流動性や着色組成物中の着色顔料の発色性が劣り、また基材に塗布したときにハジキが生じやすいといった問題があった。

【0003】着色顔料の分散性を良くするため、エポキシ基などのカチオン重合性基を有さない顔料分散用樹脂を用いて顔料分散することが考えられるが、この場合に

は、顔料分散用樹脂がカチオン重合性を有さないことから、得られた着色組成物の硬化性が劣るといった問題があった。

【0004】本発明の目的は、顔料の分散性が良好で、流動性、発色性、硬化性に優れ、基材に塗布したときにハジキなどの欠陥を生じないカチオン重合性着色組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を行った結果、カチオン重合性バインダ成分として、長鎖の脂肪族炭化水素基とカチオン重合性部位とを有するカチオン重合性アクリル樹脂を含有するカチオン重合性着色組成物によって上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、(A) (a) 炭素原子数6～31の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー、(b) 重合性不飽和基とエポキシ基及びオキセタン環から選ばれるカチオン重合可能な部位とを含有するカチオン重合性を有する重合性不飽和モノマー及び必要に応じて、(c) その他の重合性不飽和モノマーの共重合体であるカチオン重合性アクリル樹脂(A-1)を含有するカチオン重合性バインダ成分、(B) 光照射又は加熱により重合を開始させるカチオン重合開始剤及び(C) 着色顔料を含有することを特徴とするカチオン重合性着色組成物を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のカチオン重合性塗料組成物は、紫外線などの光照射又は加熱によってカチオン重合を起こして硬化できる塗料組成物である。以下に、本発明組成物の各成分について説明する。

【0008】カチオン重合性バインダ成分(A)

本発明塗料組成物の(A)成分であるカチオン重合性バインダ成分は、紫外線などの光照射又は加熱によってカチオン重合を起こして硬化することができるバインダ成分であって、下記のカチオン重合性アクリル樹脂(A-1)を必須成分として含有する。

【0009】上記カチオン重合性アクリル樹脂(A-1)は、(a) 炭素原子数6～31の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー、(b) 重合性不飽和基とエポキシ基及びオキセタン環から選ばれるカチオン重合可能な部位とを含有する重合性不飽和モノマー及び必要に応じて、(c) その他の重合性不飽和モノマーの共重合体である。

【0010】炭素原子数6～31の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー(a)(以下、「モノマー(a)」と略称することがある)は、分子中に炭素原子数6～31、好ましくは8～18の脂肪族炭化水素基を有するモノマーであり、具体例として、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチ

(3)

ル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、*n*-ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、*n*-ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。本発明において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタアクリレートを意味するものとする。

【0011】重合性不飽和基とエポキシ基及びオキシタン環から選ばれるカチオン重合可能な部位とを含有する重合性不飽和モノマー（b）（以下、「モノマー

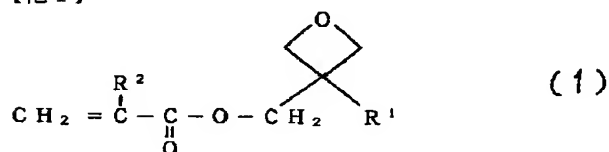
（b）」と略称することがある）としては、例えば、重合性不飽和基とエポキシ基とを有するモノマー（b-1）（以下、「エポキシモノマー（b-1）」と略称することがある）、及び重合性不飽和基とオキシタン環とを有するモノマー（b-2）（以下、「オキシタンモノマー（b-2）」と略称することがある）などを挙げることができる。

【0012】上記エポキシモノマー（b-1）の具体例としては、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどの（メチル）グリシジル基含有重合性不飽和モノマー；3，4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートなどの脂環式エポキシ基含有重合性不飽和モノマーなどを挙げることができる。

【0013】上記オキシタンモノマー（b-2）としては、例えば、下記一般式（1）

【0014】

【化1】



【0015】（上記式（1）において、R¹は炭素原子数1～6のアルキル基であり、R²は水素原子又はメチル基である）で表される化合物；水酸基含有オキシタン（例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタンなど）に、該水酸基と反応し且つオキシタン環とは実質的に反応しない官能基（例えば、イソシアネート基、メチルエステル基等）及びエチレン性不飽和基（アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基など）を含有する不飽和モノマー（例えば、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、*m*-イソプロペニル- α ， α -ジメチルベンジルイソシアネート、メチル（メタ）アクリレートなど）とを反応させてなる化合物などを挙げることができる。

【0016】オキシタンモノマー（b-2）としては、なかでも上記式（1）で表される化合物が好適であり、その具体例としては、3-（アクリロイルオキシメチ

ル）3-メチルオキシタン、3-（メタクリロイルオキシメチル）3-メチルオキシタン、3-（アクリロイルオキシメチル）3-エチルオキシタン、3-（メタクリロイルオキシメチル）3-エチルオキシタン、3-（アクリロイルオキシメチル）3-ブチルオキシタン、3-（メタクリロイルオキシメチル）3-ブチルオキシタン、3-（アクリロイルオキシメチル）3-ヘキシルオキシタン及び3-（メタクリロイルオキシメチル）3-ヘキシルオキシタンなどを挙げることができる。

【0017】前記その他の重合性不飽和モノマー（c）（以下、「モノマー（c）」と略称することがある）としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、等のC₁～5アルキル（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2，3-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート及びポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物；上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物に ϵ -カプロラク톤を開環重合した化合物などの水酸基含有モノマー；アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などのカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどのアミノアルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドメチルエーテル、N-メチロールアクリルアミドブチルエーテルなどの（メタ）アクリルアミド又はその誘導体；スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニルなどが挙げられる。これらの化合物は、1種で、又は2種以上を組合せて使用することができる。本発明において、「（メタ）アクリルアミド」は、アクリルアミド又はメタアクリルアミドを意味するものとする。

【0018】カチオン重合性アクリル樹脂（A-1）は、上記モノマー（a）、（b）及び（c）の混合物を、例えば、有機溶剤中、又はその他のカチオン重合性化合物中で、ラジカル重合開始剤の存在下でラジカル重合することにより製造することができる。

【0019】上記有機溶剤としては、上記モノマー

(4)

(a)、(b)又は(c)と実質的に反応しない不活性有機溶剤であれば特に制限なく使用することができ、この有機溶剤の具体例として、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤；酢酸アミル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、アセト酢酸エチル、2-エトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの酢酸エステル溶剤；ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン溶剤などを挙げることができる。

【0020】上記モノマー混合物のラジカル重合の際に使用することができる、その他のカチオン重合性化合物は、上記有機溶剤と同様にそれ自体はラジカル重合反応を起こさず、モノマーを重合する際の重合系の粘度を低下させて重合を円滑に進めるために配合されるものである。したがって、上記ラジカル重合時に配合できる、その他のカチオン重合性化合物は低粘度で、かつラジカル重合反応性を有さないものであって、また重合後、除去する必要をなくすために、本発明におけるカチオン重合性バインダ成分におけるカチオン重合性アクリル樹脂(A-1)以外のバインダ成分となるものから選ばれることが好ましく、通常、70℃での粘度が500センチポイズ(cps)以下の、低粘度エポキシ基含有化合物、低粘度オキセタン環含有化合物を好適に使用することができる。

【0021】カチオン重合性アクリル樹脂(A-1)を製造する際に使用できる上記ラジカル重合開始剤としては、それ自体既知のラジカル重合開始剤を特に制限なく使用することができ、具体例として、ベンゾイル、ジtert-ブチルハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、クミルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ラウリルパーオキシド、アセチルパーオキシド、tert-ブチル-2-エチルヘキサノエート、tert-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物類；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等のアゾ化合物類等を挙げることができる。これらは1種で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0022】上記ラジカル重合反応の条件は特に制限されるものではないが、通常、約50~200℃、好ましくは約70~150℃の温度範囲で約1~24時間、好ましくは約5~10時間の範囲が好適である。

【0023】カチオン重合性アクリル樹脂(A-1)は、数平均分子量が300~200,000、好ましくは500~100,000、さらに好ましくは2,00

0~50,000の範囲内であることが硬化性、塗装作業性などの観点から適当であり、また、エポキシ基及び/又はオキセタン環を1分子当たり1個以上、好ましくはエポキシ基とオキセタン環の合計で平均して2~100個、さらに好ましくは平均して2~50個有することが適している。また、カチオン重合性アクリル樹脂(A-1)がカチオン重合性部位として、エポキシ基のみを有する場合には、エポキシ基当量が130~15,000、好ましくは140~7,000の範囲内にあること、またオキセタン環のみを有する場合には、オキセタン環当量が130~15,000、好ましくは140~7,000の範囲内にあること、さらに、カチオン重合性部位として、エポキシ基とオキセタン環との両者を有する場合には、これらの両者を一つの基とみなしたときの、その基の当量が130~15,000、好ましくは140~7,000の範囲内にあることが、硬化性、硬化時の体積収縮の抑制、硬化物の表面外観などの観点から適当である。

【0024】カチオン重合性アクリル樹脂(A-1)を構成するモノマー(a)、(b)及び(c)の配合割合は下記の範囲内にあることが、硬化性、顔料分散性、塗装作業性などの観点から好適である。

【0025】モノマー(a)：5~95重量%、好ましくは10~70重量%、

モノマー(b)：5~95重量%、好ましくは20~70重量%、

モノマー(c)：0~90重量%、好ましくは10~50重量%。

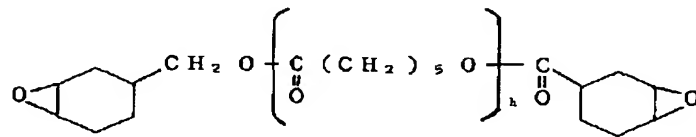
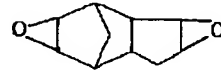
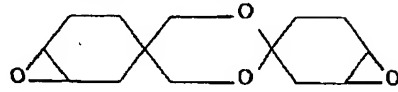
【0026】本発明組成物において、カチオン重合性バインダ成分(A)として、上記カチオン重合性アクリル樹脂(A-1)が必須成分として使用されるが、必要に応じて、このものに加えて、その他のカチオン重合性化合物(A-2)を併用することができる。その他のカチオン重合性化合物(A-2)としては、例えば、下記(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)、(ホ)の化合物を挙げることができる。

【0027】(イ)エポキシ化合物：1分子中にエポキシ基を1個以上有する化合物であり、エポキシ当量70~5,000、好ましくは80~3,000のものを好適に使用することができ、代表例として、例えば、ジシクロペンタジエンジオキシド、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)メチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アセタール、エチレングリコールのビス(3,4-エポ

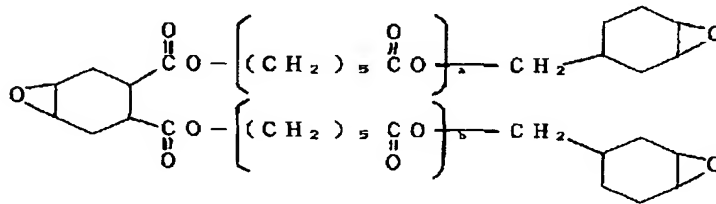
(5)

キシクロヘキシル) エーテル、エチレングリコールの
3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸ジエステ
ル、(3, 4-エポキシシクロヘキシル) メチルアルコ
ール、(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリ
メトキシシラン、3-エチル-3-(3, 4-エポキシ
シクロヘキシルメチル) オキシメチルオキセタン、エポ
リドGT300 (ダイセル化学工業(株) 製、商品

名、3官能脂環式エポキシ樹脂)、エポリドGT40
0 (ダイセル化学工業(株) 製、商品名、4官能脂環式
エポキシ樹脂)、EHPE (ダイセル化学工業(株)
製、商品名、多官能脂環族エポキシ樹脂)、下記式
【0028】
【化2】



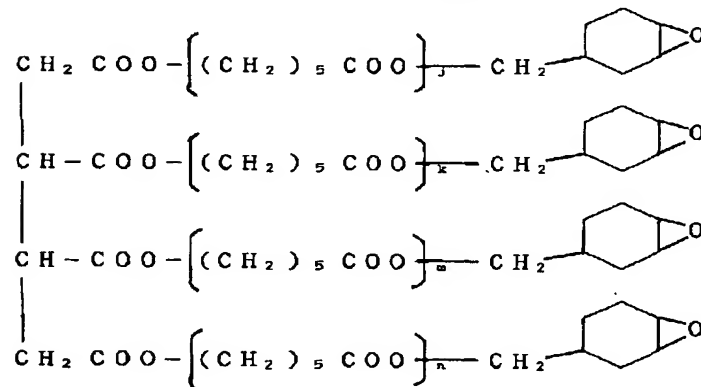
(h は 1 以上の整数である)



(a 及び b は 0 以上の整数である)

【0029】

【化3】

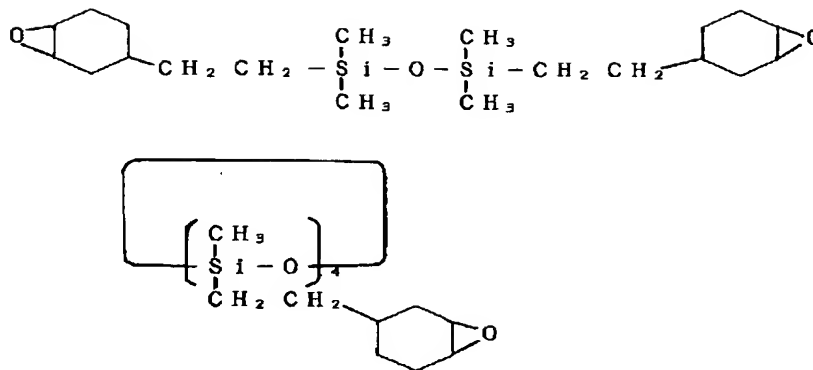


(j、k、m 及び n は 0 以上の整数である)

【0030】

【化4】

(6)



【0031】で表される化合物、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどの脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマーと必要に応じて、その他の重合性不飽和モノマーとを(共)重合してなる脂環式エポキシ基含有(共)重合体などの脂環式エポキシ基を含有するエポキシ化合物;例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジグリセリントラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、スピログリコールジグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフェニルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ブタジエンジオキサイド、フタル酸ジグリシジルエステル、3-エチル-3-グリシジルオキシメチルオキセタン、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ε-カプロラクトン変性ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジル(メタ)アクリレートなどのグリシジル基含有エチレン性不飽和モノマーと必要に応じて、その他の重合性不飽和モノマーとを(共)重合してなるグリシジル基含有(共)重合体などの脂肪族エポキシ基を含有するエポキシ化合物;例えば、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、リモネンジオキサイド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどの脂環式エポキシ基含有エチレン性不飽和モノマーとグリシジル(メタ)アクリレートなどのグリシジル基含有エチレン性不飽和モノマーと必要に応じて、その他の重合性不飽和モノマーとを(共)重合してなる脂環式エポキシ基及び脂肪族エポキシ基を含有するエポキシ化合物;上記エポキシ化合物のうち1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物に炭素原子数6~33を有する脂肪酸(例えば、ラウリン酸、オレイン酸、ア

マリニ油脂肪酸など)をエポキシ基の一部に反応させてなる1分子中にエポキシ基と脂肪酸エステル基とを有する脂肪酸変性エポキシ化合物などを挙げることができる。

【0032】(ロ)ビニル化合物:ビニル基を有する化合物であり、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物;n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテルなどの置換又は非置換のアルキルビニルエーテル類;アリルビニルエーテル、エテニルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエーテルなどのアルケニルビニルエーテル類;フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテルなどのアリールビニルエーテル類;ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテルなどのアルキルジビニルエーテル類;1, 4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、N-m-クロロフェニルジエタノールアミンジビニルエーテル、m-フェニレンビス(エチレングリコール)ジビニルエーテルなどのアラキルジビニルエーテル類;ハイドロキノンジビニルエーテル、レゾルシノールジビニルエーテルなどのアリールジビニルエーテル類;N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどのカチオン重合性窒素含有化合物などを挙げることができる。

【0033】(ハ)ビスクロオルソエステル化合物:例えば、1-フェニル-4-エチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ-[2, 2, 2]-オクタン、1-エチル-4-ヒドロキシメチル-2, 6, 7-トリオキサビシクロ-[2, 2, 2]-オクタンなどを挙げることができる。

【0034】(ニ)スピロオルソカーボネート化合物:例えば、1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ-[5, 5]-ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ-[5, 5]-ウンデカン、1, 4, 6-トリオキサスピロ-[4, 4]-ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ-[4, 4]-ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ-[4, 5]-デカンなどを挙げることができる。

(7)

【0035】(ホ) オキセタン化合物：下記式

【0036】

【化5】



【0037】で表されるオキセタン環を分子中に少なくとも1個含有する化合物であり、例えば、前記一般式

(1) で表される化合物及び下記一般式 (2) 又は

(3) で表される化合物などを挙げることができる。

【0038】

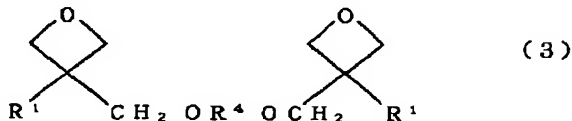
【化6】



【0039】(上記式中、 R^1 は前記と同じ意味を有し、 R^3 は水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基、アルキレン基、ヒドロキシアルキル基、炭素原子数2~10の尿酸基で置換されていてもよいアルコキシアルキル基、炭素原子数7~12の尿酸基で置換されていてもよいアリール基、アラルキル基、アリールオキシアルキル基) 、

【0040】

【化7】



【0041】(上記式中、2個の R^1 は同一又は異なって前記と同じ意味を有し、 R^4 は炭素原子数1~6のアルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、キシリレン基、炭素原子数4~30のポリアルキレンオキシ基を表す) 。

【0042】前記一般式 (1) で表されるオキセタン化合物の代表例としては、3-(アクリロイルオキシメチル) 3-エチルオキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル) 3-エチルオキセタンなどを挙げることができる。

【0043】上記一般式 (2) で表されるオキセタン化合物の代表例としては、3-エチル-3-メトキシメチルオキセタン、3-エチル-3-エトキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ブトキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヘキシルオキシメチルオキセタン、3-メチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-アリルオキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシエチル) オキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(2'-ヒドロキシ-3'-フェノキシプロピル) オキシメチルオキセタン、3-エチル-3-

(2'-ヒドロキシ-3'-ブトキシプロピル) オキシメチルオキセタン、3-エチル-3-[2'-エトキシエチル) オキシメチル] オキセタン、3-エチル-3-(2'-ブトキシエチル) オキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ベンジルオキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(p-tert-ブチルベンジルオキシメチル) オキセタンなどを挙げることができる。

【0044】上記一般式 (3) で表されるオキセタン化合物の代表例としては、上記一般式 (3) において、両方の R^1 がいずれもエチル基で、 R^4 がメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン、フェニレン、キシリレン基、ポリ(エチレンオキシ) 基、ポリ(プロピレンオキシ) 基である化合物などを挙げることができる。

【0045】オキセタン化合物(ホ)としては、前記一般式 (1)、(2) 又は (3) で表される化合物以外に、例えば、ビス(3-エチルオキセタニル-3-メチル) オキサイド；上記一般式 (1) で示される重合性不飽和基とオキセタン環とを有する化合物[例えば、3-エチル-3-(アクリロイルオキシメチル) オキセタン]を一単量体成分として、その他の重合性不飽和モノマーと共重合してなるオキセタン環を有する共重合体などを挙げることができる。上記共重合に用いられるその他の重合性不飽和モノマーとしては、前記カチオン重合性アクリル樹脂(A-1)を製造するのに用いられる、その他の重合性不飽和モノマー(c)と同様のものを使用することができる。

【0046】上記その他のカチオン重合性化合物(A-2)としては、なかでもエポキシ化合物(イ)、オキセタン化合物(ホ)が硬化物の物性、硬化性などの点から好適である。

【0047】本発明組成物において、カチオン重合性バインダ成分(A)は、前記カチオン重合性アクリル樹脂(A-1)のみからなっているとしてもよいが、通常、その他のカチオン重合性化合物(A-2)を併用することが好適である。カチオン重合性バインダ成分(A)における前記カチオン重合性アクリル樹脂(A-1)と上記その他のカチオン重合性化合物(A-2)との配合割合は、両者の合計量に基いて、前者が10~90重量%、好ましくは20~80重量%、後者が10~90重量%、好ましくは20~80重量%の範囲内にあることが好適である。

【0048】カチオン重合開始剤(B)

カチオン重合開始剤(B)は、紫外線などの光照射又は加熱によって本発明組成物におけるバインダ成分(A)中のエポキシ基やオキセタン環などのカチオン重合性基のカチオン重合を促進し、硬化を円滑に進行させるために配合されるものである。カチオン重合開始剤(B)としては、紫外線などの光又は加熱によって酸などのカチオン重合を開始させる物質を生成するカチオン重合開始

(8)

剤を挙げることができる。

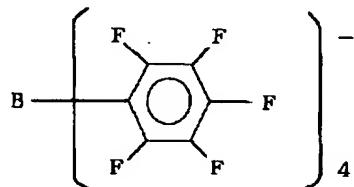
【0049】上記カチオン重合開始剤としては、例えば下記式で表される化合物などを挙げることができる。

【0050】 $\text{Ar}_2 \text{I}^+ \cdot \text{X}^-$

(式中、Arはアリール基、例えばフェニル基を表し、 X^- は BF_4^- 、 PF_6^- 、 $\text{SbF}_5(\text{OH})^-$ 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 又は下記式

【0051】

【化8】



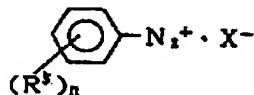
【0052】で表される基を示す)

$\text{Ar}_3 \text{S}^+ \cdot \text{X}^-$ (4)

(式中、Ar及び X^- は上記と同じ意味を有する)

【0053】

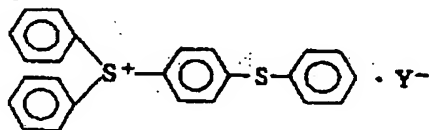
【化9】



【0054】(式中、 R^5 は炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシル基を表し、nは0~3の整数を表し、 X^- は上記と同じ意味を有する)

【0055】

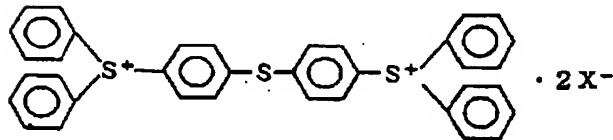
【化10】



【0056】(式中、 Y^- は PF_6^- 、 SbF_6^- 又は AsF_6^- 又は $\text{SbF}_5(\text{OH})^-$ を表す)

【0057】

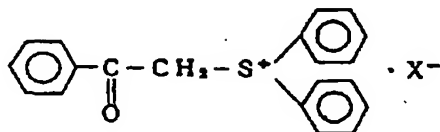
【化11】



【0058】(式中、 X^- は前記と同じ意味を有する)

【0059】

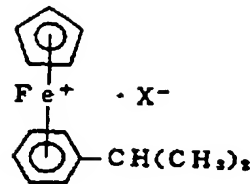
【化12】



【0060】(式中、 X^- は前記と同じ意味を有する)

【0061】

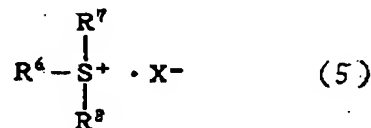
【化13】



【0062】(式中、 X^- は前記と同じ意味を有する)

【0063】

【化14】

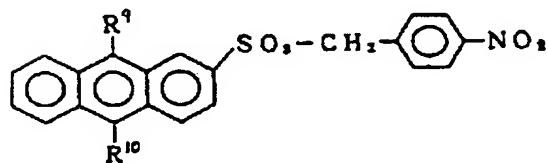
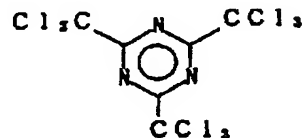


(5)

【0064】(式中、 R^6 は炭素原子数7~15のアラルキル基又は炭素原子数3~9のアルケニル基、 R^7 は炭素原子数1~7の炭化水素基又はヒドロキシフェニル基、 R^8 は酸素原子又は硫黄原子を含有していてもよい炭素原子数1~5のアルキル基を示し、 X^- は前記と同じ意味を有する)

【0065】

【化15】

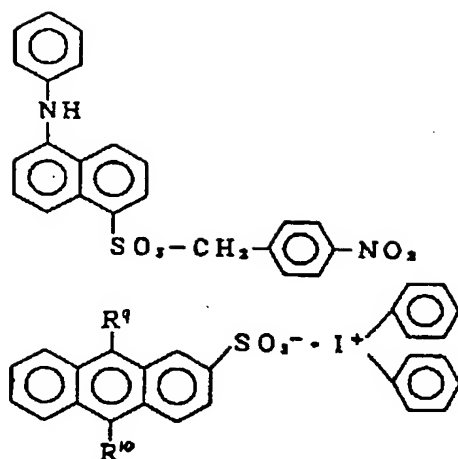


【0066】(式中、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に炭素原子数1~12のアルキル基又は炭素原子数1~12のアルコキシル基を表す)

【0067】

【化16】

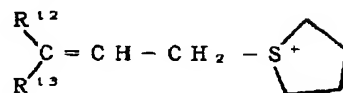
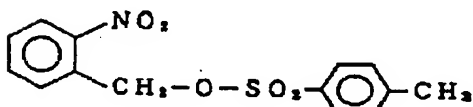
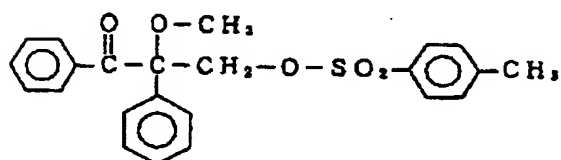
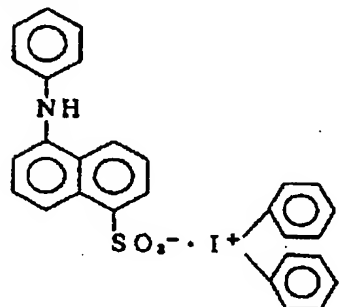
(9)



【0068】(式中、 R^9 及び R^{10} は上記と同じ意味を有する)

【0069】

【化17】



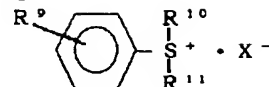
【0073】(式中、 R^{12} 及び R^{13} はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1～12 のアルキル基又は炭素原子数 1～12 のアルコキシ基を表し、 X^- は前記と同じ意味を有する)

$Ar_3Si-O-OH$ とアルミニウムキレートとの混合体 (式中、 Ar は前記と同じ意味を有する)

カチオン重合開始剤としては、上記のもの以外に、三弗化硼素、テトラエチルアンモニウムプロマイドなども挙げることができる。カチオン重合開始剤は、1 種で、又は 2 種以上を混合して使用することができ、また、熱カチオン重合開始剤と光カチオン重合開始剤とを併用することもできる。

【0070】

【化18】



(6)

【0071】(式中、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に、炭素原子数 1～12 のアルキル基又は炭素原子数 1～12 のアルコキシ基を表し、 X^- は前記と同じ意味を有する)

【0072】

【化19】

【0074】上記カチオン重合開始剤のうち、熱カチオン重合開始剤としては、前記式 (4)、(5) 又は (6) で表される芳香族スルホニウム塩が好適であり、上記芳香族スルホニウム塩は本発明組成物に優れた低温硬化性を付与するものであって、80℃程度以上の加熱によって本発明組成物からの塗膜を硬化させることができ、また常温ではなんら触媒作用を示さないので貯蔵安定性を劣化させないものである。

【0075】上記芳香族スルホニウム塩の具体例としては、例えば、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフ

ルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ニトロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 β -ナフチルメチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【0076】上記芳香族スルホニウム塩の市販品としては、例えば、サンエイドS I-L 85、同S I-L 110、同S I-L 145、同S I-L 160、同S I-H 15、同S I-H 20、同S I-H 25、同S I-H 40、同S I-H 50、同S I-60L、同S I-80L、同S I-100L、同S I-110L、同S I-180L、同S I-80、同S I-100（以上、いずれも三新化学工業（株）製、商品名）などが挙げられる。

【0077】また、光カチオン重合開始剤の市販品としては、例えば、サイラキュアUVI-6970、同UVI-6974、同UVI-6990（以上、いずれも米国、ユニオンカーバイド社製）、イルガキュア261、同264（以上、いずれもチバスペシャルティケミカルズ社製）、CIT-1682（日本曹達（株）製）、BBI-102（みどり化学社製）、アデカオプトマーSP-150、同SP-170（以上、いずれも旭電化社製）などを挙げるができる。

【0078】カチオン重合開始剤の一部のものは、光カチオン重合開始剤及び熱カチオン重合開始剤の両方の働きを有し、光によっても、また加熱によってもカチオン重合を開始する働きを有する。

【0079】カチオン重合開始剤の配合量は、硬化性、貯蔵安定性、硬化物の加工性や仕上り外観などの点から、カチオン重合性バインダ成分（A）100重量部に基いて、通常0.01～20重量部、好ましくは0.0

5～15重量部、さらに好ましくは0.1～10重量部の範囲内が好適である。

【0080】着色顔料（C）

本発明組成物中に配合される着色顔料（C）としては、塗料や印刷分野で通常使用される着色顔料、例えば、チタン白、亜鉛華などの白色顔料；シアニンプルー、インダスレンブルーなどの青色顔料；シアニングリーン、緑青などの緑色顔料；アゾ系やキナクリドン系などの有機赤色顔料；ベンガラなどの無機赤色顔料；ベンツイミダゾリン系、イソインドリノン系、イソインドリン系及びキノフタロン系などの有機黄色顔料；チタンエロー、黄鉛などの無機黄色顔料；カーボンブラック、黒鉛、松煙などの黒色顔料；アルミニウム粉、銅粉、ニッケル粉、酸化チタン被覆マイカ粉、酸化鉄被覆マイカ粉及び光輝性グラファイトなどの光輝性顔料などが挙げられる。

【0081】着色顔料（C）としては、カチオン重合を阻害しないことから、中性又は酸性の着色顔料であることが好適であり、また顔料表面が中性又は酸性に処理されたものも好適に使用することができる。

【0082】本発明組成物における着色顔料（C）の配合量は、カチオン重合性バインダ成分（A）100重量部に基いて、1～500重量部、好ましくは10～300重量部の範囲内にあることが適当である。

【0083】本発明のカチオン重合性着色組成物は、カチオン重合性バインダ成分（A）、カチオン重合開始剤（B）及び着色顔料（C）を必須成分として含有し、必要に応じて、その他、カチオン重合性を有さないバインダ成分、重合促進剤、充填剤、顔料分散剤、流動性調整剤、レベリング剤、消泡剤、光安定剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤、ワックスなどの潤滑性付与剤などを含有することができる。

【0084】上記カチオン重合性を有さないバインダ成分としては、例えば、組成物の粘性改良や得られる硬化物の物性や密着性改良などの目的で、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、ケトン樹脂などを配合することもできる。カチオン重合性を有さないバインダ成分の配合量は、硬化性などの点からカチオン重合性バインダ成分（A）100重量部に基いて、20重量部以下の範囲内にあることが好適である。

【0085】本発明組成物中に、必要に応じて配合できる重合促進剤としては、トリフェニルフォスフィン等のアルキルフォスフィン系、 β -チオジグリコール等のチオエーテル等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上混合して使用できる。

【0086】本発明組成物において、着色顔料（C）は、着色力を十分に発揮するため組成物中に均一に分散されていることが必要である。着色顔料（C）の分散は、前記カチオン重合性アクリル樹脂（A-1）と着色顔料（C）と必要に応じてその他の成分、例えば有機溶

剤、その他のカチオン重合性化合物（A-2）、カチオン重合性を有さないバインダ成分などを、三本ローラー、ボールミル、サンドミル、アトライターなどの分散機を用いて顔料分散することによって行うことができる。得られた顔料分散物を、必要に応じて、残りの成分と混合することによって本発明のカチオン重合性着色組成物を得ることができる。

【0087】上記のようにして得られる本発明のカチオン重合性着色組成物は、塗料、インキ、接着剤、レジスト材などとして好適に使用することができる。

【0088】本発明組成物は、紙、プラスチック、金属、ガラス、木質材及びこれらを組合せた基材に適用することができる。例えば、これらの基材表面に本発明組成物を塗布量が硬化膜厚で1～50 μ m、好ましくは2～30 μ mの範囲内になるように塗布し、ついで光照射又は加熱することによって硬化させることができる。

【0089】塗布手段としては、例えば、ロールコート塗装、スプレー塗装、刷毛塗り、バーコート塗装、ローラー塗装、スクリーン印刷、平圧印刷、輪転印刷などの塗装又は印刷方法によって塗布することができる。

【0090】本発明組成物は、カチオン重合開始剤として光カチオン重合開始剤を含有する場合には、光照射によって硬化することができ、また、熱カチオン重合開始剤を含有する場合には、加熱によって硬化することができる。

【0091】塗布された本発明の組成物を光照射によって硬化させる場合、本発明の組成物が溶剤を含んでいるときには、加熱などによって溶剤を除去した後、紫外線などの光照射を行うことが好ましい。光照射の条件は、塗装された組成物の種類や膜厚などによって適宜変えることができるが、照射する光の波長としては、通常、200～450nmの範囲が適当であり、光カチオン重合開始剤の種類に応じて、感度の高い波長を有する照射源を適宜選択して使用することができる。

【0092】紫外線などの光照射源としては、例えば、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボン

アーク、メタルハライドランプ、太陽光などを挙げることができる。光照射の際の線量は、通常、10～2000mJ/cm²、好ましくは50～1000mJ/cm²となる範囲が適している。また、光照射後、加熱してもよく、加熱によってさらに硬化を進めたり硬化物の応力歪みの緩和ができ、塗膜の硬度や密着性の向上を行うことができる場合がある。上記加熱は、通常、150～400℃の雰囲気温度で5秒～30分間の条件で行うことができる。

【0093】塗布された本発明の組成物を、光照射ではなく加熱によって硬化させる場合、通常、80～200℃の雰囲気温度で30秒～5時間加熱することが好適である。

【0094】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、「部」及び「%」は、いずれも重量基準によるものとする。

【0095】カチオン重合性アクリル樹脂の製造 製造例1～6

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器、滴下装置を備えた反応容器にトルエン50部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら110℃に昇温した。ついで、この中に滴下装置から下記表1に示すモノマーと重合開始剤である2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)との混合溶液を約3時間かけて滴下した。滴下終了後、110℃で2時間熟成して反応を終了した。ついで真空ポンプを用い、反応容器内を減圧してトルエン溶剤を除去し、カチオン重合性アクリル樹脂(d)～(g)を得た。得られた樹脂の示差走査型熱分析(DSC)測定によるガラス転移温度、GPC(ゲル透過クロマトグラフ)測定による数平均分子量及び樹脂1分子中に含まれるエポキシ基、オキセタン環の平均個数を下記表1に示す。製造例5及び6は比較用である。

【0096】

【表1】

(12)

表 1

			製 造 例					
			1	2	3	4	5	6
モノ マー 組 成	(a)	イソデシルメタクリレート	60					
		n-ラウリルメタクリレート		30				
		イソステアリルアクリレート			20	30		
	(b)	3,4-エポキシシクロヘキシルメタクリレート		20	50		30	
		グリシジルメタクリレート	30				40	30
		3-メタクリロキシメチル3-エチルオキシセタン		30		50		30
	(c)	スチレン	10			10	10	10
		メチルメタクリレート			20		10	
		n-ブチルアクリレート		10		10		30
		2-ヒドロキシプロピルアクリレート		10	10		10	
2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)			8	4	0.5	2	8	4
カチオン重合性アクリル樹脂の名称			d	e	f	g	h	i
特 数 値	樹脂固形分(%)		100	100	100	100	100	100
	ガラス転移温度(℃)		15	7	65	15	20	40
	数平均分子量		5000	8000	40000	11000	4000	8000
	1分子中における平均エポキシ基数		10.5	11.3	83.4	0	14.7	22.8
	1分子中における平均オキシセタン環数		0	13.4	0	30.3	0	21.8

【0097】実施例1～6及び比較例1～3

後記表2に示す配合にて顔料と各製造例で得たカチオン重合性アクリル樹脂とを攪拌脱泡機に仕込み10分間混練し、ついで三本ロールミルにて顔料分散を行い、顔料分散ペーストを得た。

【0098】得られた顔料分散ペーストに、その他のカチオン重合性バインダ成分及びカチオン重合開始剤を表2に示す割合にて攪拌脱泡機に仕込み、3分間混練して各カチオン重合性着色組成物を得た。実施例1～6及び比較例1～3で得た各顔料分散ペーストの顔料分散度及び貯蔵安定性を後記表2に示す。

【0099】硬化塗膜の作成方法

(1) 実施例1～4及び比較例1～2で得た各カチオン重合性着色組成物を、厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの上にロールコート塗装にて、厚さ5 μ mとなるように塗装した後、メタルハライドランプを使用して線量が150mJ/cm²となるように紫外線を照射して硬化塗膜を得た。

【0100】(2) 実施例5～6及び比較例3で得た各カチオン重合性着色組成物を、厚さ500 μ mのアルミニウム板の表面にパーコート塗装にて、厚さ8 μ mとなるように塗装した後、180℃で30分間加熱して硬化塗膜を得た。

【0101】上記(1)及び(2)の方法によって得られた硬化塗膜の塗膜外観、鉛筆硬度、表面硬化性について下記試験方法に基いて試験を行った。試験結果を後記表2に示す。

【0102】試験方法

顔料分散ペーストの顔料分散度：JIS K-5400

4.7.1(1990)分布図法による分散度に基づいて行った。ツブゲージを用いて粒の分布密度を観察し、

密集した粒が現れ始めた箇所の目盛りを読み取った。

【0103】顔料分散ペーストの貯蔵安定性：分散直後の顔料分散ペーストの粘度(初期粘度)と40℃で1週間貯蔵後の粘度(貯蔵後粘度)を調べ下記基準にて評価した。粘度は、回転型動的粘弾性測定装置(UBM社製)にて、コーン&プレートを用い、ずり速度20s⁻¹にて3分間構造破壊後、ずり速度100s⁻¹での粘度を測定した。

【0104】

○：貯蔵後粘度の変化が初期粘度に基き10%未満である

△：貯蔵後粘度の変化が初期粘度に基き10%以上30%未満である

×：貯蔵後粘度の変化が初期粘度に基き30%以上。

【0105】塗膜外観：塗膜の平滑性、ワレ、ツヤ感を肉眼にて観察し下記基準にて評価した。

【0106】

○：塗膜に異常がなく、良好、

△：平滑性またはツヤ感がやや劣るが、ワレは認められない、

×：ワレが認められる、又は平滑性もしくはツヤ感が著しく劣る。

【0107】鉛筆硬度：JIS K-5400 8.4.2(1990)に規定する鉛筆引っかかり試験を行い、擦り傷による評価を行った。

【0108】表面硬化性：硬化塗膜表面を、メチルエチルケトンを含浸させたガーゼで約1kg/cm²の圧力をかけて往復してこすり、塗膜表面のツヤ感を下記基準にて評価した。

【0109】

◎：5往復しても塗面のツヤ感に変化がほとんど認めら

(13)

れない、

○：5往復では塗面のツヤ感に変化がかなり認められる
 が、2往復ではツヤ感に変化がほとんど認められない、

×：1往復で塗面のツヤ感に変化がかなり認められる。

【0110】

【表2】

表2

				実 施 例								比 較 例		
				1	2	3	4	5		6		1	2	3
分散 色 顔 料	着色 顔 料	カーボンブラック		30									30	
		アソレッド			50			50				50		
		チタン白				100				100				
		アソイエロー					40							40
ス ト	製造例で得たカチオン		種類	d	e	g	f	d	f	f	g	h	i	h
	重合性アクリル樹脂		量	60	40	80	30	55	15	20	30	40	60	40
その他の カチオン 重合性 成分	脂環式化合物-1 (*1)		30	30		40			25		30	30	30	
	脂肪族化合物-2 (*2)			10			20				10			
	エポリード GT-300 (*3)				20									
バインダ 成分	リモノジオキサイド			20			5				20			
	オキセタン化合物-3 (*4)		10			30	5		25			10	30	
カチオン 重合開始 剤 (B)	UVI-6990 (*5)		5	4.5							16			
	BBI-102 (*6)				1	4						3		
	SI-180L (*7)						3		2				5	
試 験 結 果	顔料分散 ペースト	顔料分散度 (μm)	10>	10>	10>	10>	10>		10>		20	30	20	
		貯蔵安定性	○	○	○	○	○		○		×	×	×	
	硬化塗膜	塗膜外観	○	○	○	○	○		○		×	×	×	
		鉛筆硬度	H	H	2H	H	3H		2H		2H	HB	3H	
		表面硬化性	◎	◎	◎	◎	◎		◎		○	△	◎	

【0111】表2における(註)は下記のとりの意味を有する。

【0112】(*1)脂環式化合物-1：3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート。

(*2)脂肪族化合物-2：エチレングリコールジグリシジルエーテル。

【0113】(*3)エポリドGT300：ダイセル化学工業(株)製、商品名、3官能脂環式エポキシ樹脂。

(*4)オキセタン化合物-3：3-エチル3-ヒドロキシメチルオキセタン。

【0114】(*5)UVI-6990：米国、ユニオンカーバイド社製、光カチオン重合開始剤、商品名

「サイラキュアUVI-6990」。

(*6)BBI-102：みどり化学社製、商品名、ジアリルヨードニウム塩系光カチオン重合開始剤。

(*7)SI-180L：三新化学工業(株)製、熱カチオン重合開始剤、商品名「サンエイドSI-180L」。

【0115】

【発明の効果】本発明のカチオン重合性着色組成物は、バインダ成分として、長鎖の脂肪族炭化水素基を側鎖に有するカチオン重合性アクリル樹脂を含有することから、顔料の分散安定性が良好で、光照射又は加熱により硬化し、性能の優れた硬化被膜を形成できるといった顕著な効果を発揮できるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 道知

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(72)発明者 松田 健

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関
西ペイント株式会社内

(14)

Fターム(参考) 4I005 AA05 AA07 AA09
4J038 CC032 CC082 CC102 CE052
CG141 CH041 CH071 CH121
CH171 CJ031 CJ101 CJ111
CJ131 CJ141 CK022 DB032
DB052 DB062 DB072 DB102
DB212 DB221 DB262 DB412
DN012 GA07 JB36 JC07
JC10 JC17 JC37 JC38 KA03
KA08 NA17 PA17 PC02 PC03
PC06 PC08 PC10
4J100 AB02R AE18P AG04R AJ02R
AJ09R AK32R AL03R AL04Q
AL05Q AL08P AL08R AL09R
AL10P AM02R AM15R AM19R
AM21R BA03R BA08R BA15P
BA15R BA31R BA38P BC53P
BC54P CA04 CA05 JA01
JA03 JA07 JA38